

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-523737

(P2001-523737A)

(43) 公表日 平成13年11月27日 (2001.11.27)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	PI	フーノート(参考)
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	4 C 0 8 I
A 6 1 L 15/00		A 6 1 L 15/00	4 J 1 0 0
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2000-521124(P2000-521124)  
 (86) (22) 出願日 平成10年11月11日(1998.11.11)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年5月19日(2000.5.19)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US98/24007  
 (87) 国際公開番号 WO99/25745  
 (87) 国際公開日 平成11年5月27日(1999.5.27)  
 (31) 優先権主張番号 08/974, 119  
 (32) 優先日 平成9年11月19日(1997.11.19)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 09/179, 554  
 (32) 優先日 平成10年10月28日(1998.10.28)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 アンコル インターナショナル コーポレーション  
 アメリカ合衆国 60004 イリノイ アー  
 リントン ハイウェイ ウェスト シュアード  
 ライブ 1500 ワン ノース アーリントン  
 (72) 発明者 ミッチェル, マイケル エー.  
 アメリカ合衆国 60047 イリノイ レイ  
 ク チューリヒ フェザント リッジ  
 440  
 (74) 代理人 弁理士 角田 嘉宏 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ(ビニルアミン)型高吸収性ゲルおよびその製造方法

## (57) 【要約】

ポリ(ビニルアミン)型の高吸収性ゲルを開示する。本発明の高吸収性ゲルは、ポリ(ビニルアミン)ポリマーおよび酸性の吸水性ポリマー(ポリアクリル酸など)の混合物を含むか、あるいはポリ(ビニルアミン)ポリマーの塩を含む。ポリ(ビニルアミン)の改善された調製方法および改善されたおむつコア材もまた開示される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の工程を含むポリ（ビニルアミン）の製造方法：

（a）下記のものを含むモノマー混合物を作製する工程：

（i）N-ビニルアミド、

（i i）混合物中のモノマーの重量比で0%～90%の1つまたは複数エチレン性不飽和モノマー、および

（i i i）モノマー混合物中のモノマーの重量比で0%～約10%のポルモノマー；

（b）前記モノマー混合物のモノマーを重合して、ポリ（N-ビニルアミド）混合物を得る工程；

（c）前記モノマー混合物中のN-ビニルアミドの重量比で約0.1%～約10%の捕捉剤を前記ポリ（N-ビニルアミド）混合物に加える工程；

（d）残留するN-ビニルアミドおよび前記ポリ（N-ビニルアミド）混由来する不純物を除くのに十分な時間、前記捕捉剤を反応させる工程；

（e）その後、十分な量の酸または塩基を前記ポリ（N-ビニルアミド）に加えて、加水分解反応混合物を作製し、そしてポリ（N-ビニルアミド）（ビニルアミン）に加水分解する工程。

【請求項2】 前記モノマー混合物はポリビニルモノマーを含まず、

（f）前記ポリ（ビニルアミン）を前記加水分解反応混合物から単離する

（g）前記ポリ（ビニルアミン）を適切な溶媒に加えて、ポリ（ビニルア）の混合物を得る工程；および

（h）前記ポリ（ビニルアミン）混合物に、前記ポリ（ビニルアミン）の基と反応し得る多官能基化合物をポリ（ビニルアミン）に対して約0.1

1.0%の重量比で加えて、加塩ポリ（ビニルアミン）を得る工程

体の架橋ポリ(ビニルアミン)に加える工程：および

(k) 前記の固体の架橋ポリ(ビニルアミン)を乾燥させ、そしてその表面架橋を形成させるのに十分な時間および十分な温度で、前記の濡らしポリ(ビニルアミン)を加熱する工程

をさらに含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記モノマー混合物は架橋ポリ(ビニルアミン)をも前記ポリビニルモノマーを含有し、かつ

(f) 工程(e)の架橋ポリ(ビニルアミン)を固体として単離する工程、

(g) 前記架橋ポリ(ビニルアミン)のアミノ基と反応し得る表面架橋剤、前記の固体の架橋ポリ(ビニルアミン)の表面を濡らすのに十分な量で、前記の固体の架橋ポリ(ビニルアミン)に加える工程：および

(h) 前記の固体の架橋ポリ(ビニルアミン)を乾燥させ、そしてその表面架橋を形成させるのに十分な時間および十分な温度で、前記の濡らしポリ(ビニルアミン)を加熱する工程

をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記N-ビニルアミドは、N-ビニルホルムアミド、ニルアセトアミド、N-ビニルスクシンアミド、N-ビニルプロピオンアミドおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記モノマー混合物はアゾ型の重合開始剤をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 約0.1%~約2%の前記捕捉剤が前記ポリ(ビニル)混合物に加えられる、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 約0.1%~約1%の前記捕捉剤が前記ポリ(ビニル)混合物に加えられ、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 前記酸化剤は、過マンガン酸カリウム、アンモニアニクロム酸カリウム、および過酸化水素からなる群から選択される、請求に記載の方法。

【請求項12】 前記還元剤は、触媒的水素化、水素化アルミニウム、ホウ水素化ナトリウム、ジボラン、水素化アルミニウム、 $\text{LiAlH}(\text{t-Bu})_3$ 、 $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$ 、亜鉛（水銀）および濃塩酸、にヒドラジンおよび塩基からなる群から選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項13】 前記アンモニア誘導体は、ヒドロキシルアミン、ヒン、置換されたヒドラジン、フェニルヒドラジン、およびセミカルバジン、からなる群から選択される、請求項10に記載の方法。

【請求項14】 前記捕捉剤はホウ水素化ナトリウムを含む、請求項に記載の方法。

【請求項15】 前記捕捉剤は、約25℃～約80℃の温度において間～約10分間で前記ポリ（N-ビニルアミド）混合物と反応する、請求に記載の方法。

【請求項16】 前記ポリ（N-ビニルアミド）混合物は、ポリ（Nルアミド）に対して0.05：1～約3：1のモル比の酸または塩基を使用水分解される、請求項1に記載の方法。

【請求項17】 前記ポリ（N-ビニルアミド）混合物は塩基で加水れる、請求項1に記載の方法。

【請求項18】 前記ポリ（N-ビニルアミド）の約10%～100ミド官能基がアミン官能基に加水分解される、請求項1に記載の方法。

【請求項19】 前記ポリビニルモノマーは、

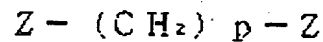
、2-ヒドロキシプロピレン、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-$ 、または

$$-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O})_m\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$$

【1E 3】



【請求項 21】 前記多官能基化合物は、多官能基アルデヒド、多官能キレート、ハロヒドリン、ジハロゲン化物、ジスルホン酸エステル、多官能基エーテル、多官能基ケトン、多官能基酸塩化物、多官能基カルボン酸



(上式において、 $p$ は2～12の整数であり、 $Z$ は独立して、ハロゲン、ート、メシラート、スルホン酸アルキルエステル、またはスルホン酸アリステルである)；

(b) 多官能基アジリジン；

(c) 多官能基アルデヒドならびにそのアセタールおよび重亜硫酸塩；

(d) ハロヒドリン；

(e) 多官能基エポキシ化合物；

(f) 2個～12個の炭素原子を含有する多官能基カルボン酸、ならびにうなカルボン酸から誘導されるメチルエステル、エチルエステル、酸塩化び無水物；

(g) 有機チタン酸塩；

(h) メラミン樹脂；

(i) ヒドロキシメチルウレア；および

(j) 多官能基イソシアネート

からなる群から選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項23】 前記表面架橋剤は、

(a) 下記の式を有するジハロゲン化物またはジスルホン酸エステル：



(上式において、 $p$ は2～12の整数であり、 $Z$ は独立して、ハロゲン、ート、メシラート、スルホン酸アルキルエステル、またはスルホン酸アリステルである)；

(b) 多官能基アジリジン；

(c) 多官能基アルデヒドならびにそのアセタールおよび重亜硫酸塩；

(g) 有機チタン酸塩：

(h) メラミン樹脂：

(i) ヒドロキシメチルウレア：および

(j) 多官能基イソシアネート

からなる群から選択される、請求項4に記載の方法。

【請求項24】 前記表面架橋剤はエチレングリコールジグリシジルを含む、請求項3に記載の方法。

【請求項25】 前記表面架橋剤はエチレングリコールジグリシジルを含む、請求項4に記載の方法。

【請求項26】 前記の濡れた架橋ポリ(ビニルアミン)は、約25150℃において約1分間～約15分間加熱される、請求項3に記載の方

【請求項27】 前記の濡れた架橋ポリ(ビニルアミン)は、約25150℃において約1分間～約15分間加熱される、請求項4に記載の方

【請求項28】 酸性の水性媒体を吸収する方法であって、酸性の水を低架橋度のポリ(ビニルアミン)と接触させることを含む方法。

【請求項29】 前記の低架橋度ポリ(ビニルアミン)は表面架橋さ請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記ポリ(ビニルアミン)は、ポリ(ビニルアミン)する重量比で約1%までの表面架橋剤によって表面架橋される、請求項2載の方法。

【請求項31】 水性媒体を吸収する方法であって、水性媒体を低架リ(ビニルアミン)の塩と接触させることを含む方法。

【請求項32】 前記水性媒体は電解質を含有する、請求項31に記

請求項31に記載の方法。

【請求項36】 前記ポリ(ビニルアミン)は、ポリ(ビニルアミン)する重量比で約1%までの表面架橋剤によって表面架橋される、請求項3載の方法。

【請求項37】 前記ポリ(ビニルアミン)塩は、無機鉍酸で中和さり(ビニルアミン)を約10モル%~100モル%含む、請求項31に記載の方法。

【請求項38】 前記ポリ(ビニルアミン)塩はポリ(ビニルアミン)塩を含む、請求項37に記載の方法。

【請求項39】 前記ポリ(ビニルアミン)塩は、無機鉍酸で中和さり(ビニルアミン)を約30モル%~70モル%含む、請求項31に記載。

【請求項40】 (a) 低架橋度のポリ(ビニルアミン)：および  
(b) 酸性の吸水性樹脂  
を含む高吸収性物質。

【請求項41】 前記ポリ(ビニルアミン)は表面架橋される、請求に記載の高吸収性物質。

【請求項42】 前記ポリ(ビニルアミン)は、ポリ(ビニルアミン)する重量比で約1%までの表面架橋剤によって表面架橋される、請求項4載の高吸収性物質。

【請求項43】 前記表面架橋剤はエチレングリコールジグリシジルを含む、請求項41に記載の高吸収性物質。

【請求項44】 前記酸性樹脂は、ポリアクリル酸、加水分解された  
ソーマクリロートロルグニフツザリマー ポンゾーマクリル酸グニフ



からなる群から選択される、請求項40に記載の高吸収性物質。

【請求項45】 前記ポリ(ビニルアミン)および前記酸性樹脂は約5～約95：5の重量比で存在する、請求項40に記載の高吸収性物質。

【請求項46】 水性媒体を吸収する方法であって、前記媒体を請求に記載の高吸収性物質と接触させることを含む方法。

【請求項47】 請求項40に記載の高吸収性物質を含む物品。

【請求項48】 (a) 低架橋度のポリ(ビニルアミン)：および  
(b) 酸性の吸水性樹脂  
を含む高吸収性物質を少なくとも25重量%含むコア材を有するおむつ。

【請求項49】 前記コア材は少なくとも50重量%の前記高吸収性含む、請求項48に記載のおむつ。

【請求項50】 前記コア材は少なくとも75重量%の前記高吸収性含む、請求項48に記載のおむつ。

【請求項51】 前記ポリ(ビニルアミン)は0%～25%が中和さつ前記酸性吸水性樹脂は0%～25%が中和されている、請求項48に記載のおむつ。

【請求項52】 前記コア材は、25%～100%が中和された酸性性樹脂をさらに含む、請求項51に記載のおむつ。

【請求項53】 前記の中和された酸性の吸水性樹脂はポリ(アクリである、請求項52に記載のおむつ。

【請求項54】 前記コア材は、0.7psiの負荷のもとで1000.9%生理食塩水を吸収する吸収速度が1ml/秒よりも大きい、請求に記載のおむつ。

【請求項55】 前記コア材は、その後の50mmの0.001mm

【請求項57】 前記トップシートと前記コア材との間に配置されたをさらに含む、請求項56に記載のおむつ。

【請求項58】 前記ポリ（ビニルアミン）は、ポリ（ビニルアミン）する重量比で約1%までの表面架橋剤によって表面架橋される、請求項48に記載のおむつ。

【請求項59】 前記酸性樹脂は、ポリアクリル酸、加水分解されたン-アクリロニトリルグラフトコポリマー、デンプン-アクリル酸グラフトポリマー、けん化された酢酸ビニル-アクリル酸エステルコポリマー、加水されたアクリロニトリルコポリマー、加水分解されたアクリルアミドコポリエチレン-無水マレイン酸コポリマー、イソブチレン-無水マレイン酸コポリマー、ポリ（ビニルスルホン酸）、ポリ（ビニル硫酸）、ポリ（ビニルリン酸）、ポリ（ビニルリン酸）化ポリスチレン、ポリ（ビニルホスホン酸）、およびそれらの中から群から選択される、請求項48に記載のおむつ。

【請求項60】 前記ポリ（ビニルアミン）および前記酸性樹脂は約5～約95：5の重量比で存在する、請求項48に記載のおむつ。

【請求項61】 前記ポリ（ビニルアミン）はホモポリマーである、請求項48に記載のおむつ。

【請求項62】 前記ポリ（ビニルアミン）は、ビニルアミンと、少なくとも1つのさらなるモノエチレン性不飽和モノマーとを含む、請求項48に記載のおむつ。

## 【発明の詳細な説明】

## (関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許出願第08/974, 119号（1997年11月出願、係属中）の一部継続出願である。

## (発明の分野)

本発明は、ポリ（ビニルアミン）またはその塩を含有する高吸収性ゲルびポリ（ビニルアミン）の改善された製造方法に関する。本発明の高吸収は、ポリ（ビニルアミン）を含み、そして好ましくは、ポリアクリル酸の陰性の高吸収性ポリマーと混合されたポリ（ビニルアミン）を含み、あるいはポリ（ビニルアミン）の塩を含む。

## (発明の背景)

吸水性樹脂は、サニタリー用品、衛生用品、ふきん、保水剤、脱水剤、凝集剤、使い捨て式のタオルおよび浴室マット、使い捨て式の玄関マット、使い捨て式のベット用敷き床、凝結防止剤、および様々な化学品の御剤において広く使用されている。吸水性樹脂は、様々な化学的形態で得ができる。これには、デンプン-アクリロニトリルグラフトコポリマーの解生成物、カルボキシメチルセルロース、架橋ポリアクリレート類、スル化ポリスチレン類、加水分解されたポリアクリルアミド類、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドンおよびポリアクリロニトリル類などの置換型および非置換型の天然ポリマーおよび合成ポリマーが含ま

## 【0001】

そのような吸水性樹脂は、「高吸収性ポリマー」またはSAPと呼ばれ、的には低架橋度の親水性ポリマーである。SAPは、Goldman他の論文（1990年）において一般化して議論されている。SAPは

## 【0002】

SAPの劇的な膨潤性および吸収性は、(a)ポリマー鎖に沿って存在荷間の静電的反発、および(b)対イオンの浸透圧に起因する。しかしような吸収性は、生理食塩水、尿および血液などの電解質を含有する溶液著しく減少することが知られている。上記のポリマーは、そのような生理体の存在下では効果的なSAPとして機能しない。

## 【0003】

電解質を含有する液体の低下した吸収性は、代表的には、市販のSAP(わち、ポリアクリル酸ナトリウム)の脱イオン水および0.9重量%の塩化ナトリウム(NaCl)溶液での吸収性によって明らかにされる。市販のポリアクリル酸ナトリウムは、0psiで1gのSAPに対して146.2gの脱イオン水(g/g)を吸収することができ、0.28psiでは1gのポリマーに103.8gの脱イオン水を吸収することができ、そして0.7psiでのポリマーに対して34.3gの脱イオン水を吸収することができる。そして、同じポリアクリル酸ナトリウムは、0psi、0.28psiおよび0.7psiにおいて、それぞれ、43.5g、29.7gおよび24.8gの9%NaCl溶液を吸収し得るに過ぎない。従って、尿または月経分泌物の体液に対するSAPの吸収能は、そのような流体には電解質が含まれていない、脱イオン水の場合よりもはるかに低い。この著しい吸収低下は、「**II**」と呼ばれている。

## 【0004】

塩中毒作用は下記のように説明されている。SAPの吸水性および保水能力は、イオン性官能基がポリマー構造に存在することに起因する。イオン性官能基は、ポリマー鎖に沿って存在し、その結果として、ポリマー鎖の膨潤性を高める。この膨潤性は、ポリマー鎖の膨潤性を高める。この膨潤性は、ポリマー鎖の膨潤性を高める。

る架橋によって制限される。

#### 【0005】

著しい濃度で存在する電荷質は、イオン性官能基の解離を妨害し、そして「中毒」作用が引き起こされることが理論的に考えられている。従って、ナムイオンおよび塩化物イオンなどの溶解したイオンは、SAPゲルに対する作用を有する。そのようなイオンはポリマーの電荷を遮蔽し、そして対がゲルの内外に存在するために、そのようなイオンは浸透圧の不均衡をなす。従って、溶解したイオンは、イオン性ゲルを非イオン性ゲルに効果的に変換し、膨潤性が失われる。

#### 【0006】

尿のような電解質含有液体を吸収するために最も広く使用されているS、中和されたポリアクリル酸、すなわち、少なくとも50%で、100%中和されたカルボキシル基を含有するポリアクリル酸である。しかし、中和されたポリアクリル酸は塩中毒を受けやすい。従って、塩中毒に対する感受性を低下させるSAPを得るためには、中和されたポリアクリル酸とは異なるSを開発しなければならない、あるいは塩中毒作用を少なくとも部分的に解消するために、中和されたポリアクリル酸を改変または処理しなければならない。

#### 【0007】

先行技術の研究者は塩中毒作用を中和し、それによって、月経分泌物などの電解質含有液体を吸収することに関するSAPの性能を改善することを行っている。例えば、Tanaka他の米国特許第5,274,018号はアクリル酸のような膨潤性の親水性ポリマーと、そのポリマー上に界面活性層が少なくとも形成されるのに十分な量のイオン性界面活性剤とを含む組成物を開示している。別の塩中毒作用を中和する組成物を開示している。

DEAEセルロースのような繊維状アニオン交換材と、ポリアクリラートなどドロゲルとを混合することが開示されている。国際特許公開WO96/681には、塩中毒作用を解消するために、ポリアクリル酸のようなアニオン性SAPを多糖型カチオン性SAPと混合することが開示されている。同様国際特許公開WO96/15163号には、少なくとも20%の官能基が塩すなわち、OH型)であるカチオン性SAPを、少なくとも50%の官能型である陽イオン交換樹脂(すなわち、非膨潤性のイオン交換樹脂)と混合することが開示されている。国際特許公開WO96/15180には、アニオン性SAP(例えば、ポリアクリル酸)および陰イオン交換樹脂(すなわち、非膨潤性のイオン交換樹脂)を含む吸収性物質が開示されている。

#### 【0009】

これらの参考文献は、塩中毒作用を解消しようとする組み合わせを開示する。しかし、ポリアクリル酸ナトリウムのような非常に優れた吸収性および保水性を示し、従って単独でSAPとして使用することができるSAPを提供とは望ましい。塩中毒作用を解消するために、そのようなSAPをポリアクリル酸または他の酸含有SAPと混合することもまた望ましい。

#### (発明の要旨)

本発明は、ポリ(ビニルアミン)型高吸収性ゲルに関する。ポリ(ビニルアミン)ポリマーは、塩中毒作用を解決するのに助けるために、ポリアクリル酸のような酸性の吸水性樹脂とともに使用することができ、あるいは、ポリ(ビニルアミン)ポリマーの塩はSAPとして単独で使用することができる。本発明は、ポリ(ビニルアミン)ポリマーまた、酸性媒体を吸収して保持するためのSAPとして単独で使用することができる。より詳細には、SAPとして、あるいは他の用途として使用される本発明のポリ(ビニルアミン)は低塩に加塩され

アミン) のポリ (N-ビニルアミド) 前駆体に残留するN-ビニルアミドの量を実質的に減少させ、従って、残留するモノマー含有物の問題を解ためにこれまで使用されている厳しい精製手順を不要にし、あるいは長い応時間を短くする。従って、本発明の改善されたプロセスによって、処理および製造コストは減少する。

#### 【0011】

本発明の別の局面は、ポリアクリル酸ナトリウムのような従来型SAPする吸収性および保持性を有するSAPを提供することである。本発明のは、少なくとも約10% (すなわち、約10%~100%) のアミン官能和されるように、塩酸のような酸の十分な量でポリ (ビニルアミン) を中ことによって製造される。得られたポリ (ビニルアミン) の塩は、水性媒取するのに優れたSAPである。

#### 【0012】

本発明の別の重要な局面により、低架橋度のポリ (ビニルアミン) は、および非中和型で、酸性の水性媒体を吸収して保持するために使用することる。酸性の水性媒体によって、低吸収性のポリ (ビニルアミン) は、吸収る途中で、高吸収性のポリ (ビニルアミン) 塩に変換される (すなわち、ーはSAPに変換される)。従って、ポリ (ビニルアミン) は、酸流出液および酸性化学種の浄化に優れた樹脂である。

#### 【0013】

本発明のさらに別の局面は、電解質の塩中毒作用を解決する改善されたを提供することである。特に、本発明の改善されたSAP物質は、ポリア酸のような酸性の膨潤性樹脂とポリ (ビニルアミン) との混合物を含有す

#### 【0014】

用、ならびに(c)ポリ(ビニルアミン)と酸性吸水性樹脂との混合物を  
含されたSAP物質に関する。

### 【0015】

#### (a) ポリ(ビニルアミン)の改善された製造方法

ポリ(ビニルアミン)およびポリ(ビニルアミン)から誘導される塩は  
ポリマーである。例えば、下記の特許には、ポリ(ビニルアミン)の合成  
製造が開示されている：米国特許第4,798,871号；同第4,84  
18号；および同第4,804,793号。さらに、米国特許第4,01  
26号には、ポリ(ビニルアミン)およびその塩を調製するためのプロセ  
スされている。Ford他の米国特許第5,491,199号には、遷移  
媒の存在下でポリマーを加熱することによって、ホルマートを含まないポ  
リ(ビニルアミン)を調製することを開示している。

### 【0016】

上記の特許は、一般的には、その後で加水分解されるN-ビニルホルム  
のポリマーを開示している。加水分解されると、ポリ(N-ビニルホルム  
)はポリ(ビニルアミン)に変換される。加水分解は、酸性または塩基性  
のもとで行うことができる。得られたビニルアミンの陽イオン電荷(すな  
わち電荷密度)は、媒体のpHに関連する。低いpHでは、ポリ(ビニルアミ  
ン)はプロトン化され、陽イオンの大きな電荷密度を有する。逆に、高いpHで  
ポリ(ビニルアミン)はプロトン化されず、そして存在したとしても、陽イ  
オン電荷密度は実質的に低下している。

### 【0017】

一般に、未架橋のポリ(ビニルアミン)は、水処理、個人の看護製品お  
よびその他の用途のための多くの使用のための適用を有する。本発明は、ポリ(ビニルアミン)の改良された製造方法を開示している。



の条件でポリ(N-ビニルホルムアミド)を加水分解することによって製する。ポリ(ビニルアミン)はまた、ポリ(N-ビニルアセトアミド)、ポリ(ビニルプロピオンアミド)およびポリ(N-ビニルスクシンアミド)の他のポリ(N-ビニルアミド)から製造することができる。ポリ(ビニル)の加水分解は、実質的には、本質的に完了するまで、すなわち、約100%の完了度であり、好ましくは約30%~100%の完了度であるこましい。本発明の十分な利点を達成するためには、少なくとも約50%の基、より好ましくは少なくとも約90%のアミド基がアミン官能基に加水れる。アミン官能基ポリマーは、ポリマーが実質的にビニルアミンユニットの限り(すなわち、少なくとも10%、好ましくは少なくとも25%がビニルアミンユニットである限り)、他の共重合可能なユニット(すなわち、他のチレン性不飽和モノマー)を含有することができる。本発明の十分な利点するためには、ポリマーは、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも%のビニルアミンユニットを含有する。

#### 【0019】

残留モノマーまたは他の不純物がポリ(ビニルアミド)に存在する場合分解条件は、ポリ(ビニルアミン)の分子量を大きくし、そして望ましく測できないゲルの形成をもたらし得る架橋を生じさせることがある。従って、ポリ(ビニルアミン)を合成する現行の方法は、ポリ(N-ビニルホルムアミド)の厳密な精製を必要とし、あるいは、残留するポリ(N-ビニルホルムアミド)モノマーのすべてが重合中に確実に消費されるように極端に長い反応時間比較的高い反応温度を必要とする。

#### 【0020】

ポリ(ビニルアミン)の製造は、以下のN-ビニルアミドモノマーを

は、ポリ（ビニルアミン）の最も一般的な製造方法である。重合は、架橋なわち、多官能基の有機化合物）の存在下または非存在下で行うことができるが、しかし、残留するN-ビニルホルムアミドモノマー、あるいはアルデヒドな他のモノマー不純物は、加水分解中に、架橋反応および望ましくないゲをもたらし得る。本発明の重要な特徴により、残留するモノマー含有物お在する他の不純物の問題は、ポリ（N-ビニルアミド）から残留モノマー他の不純物を除くために適切な捕捉剤を使用することによって解決できる見出された。捕捉剤の使用は、N-ビニルアミドモノマーおよび他の不純物を加水分解前に確実に消費させるために現在検討されている処理時間コストを大きく減少させるという利点を有する。

#### 【0022】

本発明の重要な特徴により、捕捉剤は、重合において使用されるN-ビニルアミドモノマーの重量に基づいて、約0.1%～約3%の量で、好ましくは1%～約2%の量で、加水分解する前に、ポリ（N-ビニルアミド）に加える。本発明の十分な利点を達成するために、捕捉剤は、N-ビニルアミドの重量に基づいて、約0.1重量%～約1重量%の量で加えられる。

#### 【0023】

捕捉剤は、N-ビニルホルムアミドのようなN-ビニルアミド、およびアルデヒドまたはアセトアルデヒドのような他のアルデヒド不純物と、加条件（すなわち、酸または塩基の存在下で約25℃～約80℃の温度で約～約24時間）のもとで反応し得る任意の化合物であり得る。典型的には捕捉剤は、約20℃～約80℃の温度において約1分間～約10分間でアルデヒド反応することができる。

#### 【0024】

シ=ヒドリド)、 $\text{LiAlH}(\text{OCH}_3)_3$  (リチウム=アルミニウム=トキシ=ヒドリド)、亜鉛 (水銀) および濃塩酸、ならびにヒドラジンお基; (c) グリニャール試薬、例えば、アリールマグネシウムハロゲン化びアルキルマグネシウムハロゲン化物; (d) 重亜硫酸ナトリウムと一緒たシアン化ナトリウムまたはシアン化カリウム; (e) 重亜硫酸ナトリウらびに (f) アンモニア誘導体、例えば、ヒドロキシルアミン、ヒドラジ換されたヒドラジン (例えば、フェニルヒドラジン)、およびセミカルバ還元剤は、好ましい捕捉剤である。ホウ水素化ナトリウムは、最も好まし剤である。そのような捕捉剤は、安価であり、ポリ (N-ビニルアミド) ための反応時間を大きく減少させ、そしてポリ (N-ビニルアミド) を精必要がなくなるという利点を有する。

#### 【0025】

本発明の十分な特徴を達成するために、捕捉剤は、例えば約10重量% 5重量%のホウ水素化ナトリウムと水酸化ナトリウムとを含有する水溶液。ホウ水素化ナトリウムは迅速に作用し、非常に効果的であり、安価であらなる利点として、水酸化ナトリウムは、ポリ (N-ビニルアミド) のそ塩基性での加水分解において有益である。ポリ (N-ビニルアミド) を加する前に、ポリ (N-ビニルアミド) および捕捉剤は、本質的にすべて (ち、約95%~100%) の残留モノマーおよび不純物を除くために、約~約80℃において約1分間~約10分間保たれる。

#### 【0026】

捕捉剤を使用して残留モノマーおよび不純物を除いた後で、ポリ (N-アミド) は加水分解される。溶液でポリ (N-ビニルアミド) を加水分解めは使用されておまみは地すの星は 中給用はホウ水素化ナトリウムと水酸化ナトリウムとを含有する水溶液。

## 【0027】

一般に、加水分解は、無機酸（例えば、塩酸、臭化水素酸、フッ化水素酸、硝酸、リン酸など）などの適切な酸を用いて行われる。さらに、無機例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム、水酸化カルシウムなどの適切な塩基もまた使用することができる。加水分解は、約〜約100℃の温度で約4時間〜約24時間行われる。

## 【0028】

加水分解度は、酸または塩基の量、反応温度、および／または反応時間で制御される。一般に、酸または塩基の量が多いほど、反応温度が高いほど、反応時間が長いほど、大きな加水分解度が得られる。

## 【0029】

従って、本発明の方法は、架橋型または未架橋型のいずれかのポリ（ビミン）の改善された製造方法である。下記の実施例は、未架橋型ポリ（ビミン）の改善された製造方法を例示する。

## 【0030】

## 実施例1

N-ビニルホルムアミド（400 g、5.6 mol）を3,000 gの水中に溶解し、次いで、得られたモノマー溶液にアルゴンを1時間吹き込別の容器において、5 gの2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）の開始剤（すなわち、V-50開始剤、和光純薬工業（株）（大阪、日本入手可能）を70 gの脱イオン水に溶解し、次いで、得られた開始剤溶液を0.5時間吹き込んだ。開始剤溶液の7 g部分をモノマー溶液に加開始剤溶液の残りを、得られた反応混合物を約45℃に加熱しながら1時間モノマー溶液に加える。反応温度を約45℃で約4時間維持し、次に、

(41%水酸化ナトリウム水溶液における) 12重量%のホウ水素化ナトリウム溶液の20gをポリマー溶液に加えた。捕捉剤溶液を加えた後で、4800%水酸化ナトリウム水溶液をポリマー溶液に加えた。得られた溶液を約で約8時間攪拌して、ポリ(N-ビニルホルムアミド)を加水分解した。

### 【0032】

所望する場合には、得られたポリ(ビニルアミン)溶液を、次いで、限によって精製することができる。この必要に応じて行われる操作において(ビニルアミン)溶液は3リットルの脱イオン水で希釈された。次いで、得られた溶液を、分子量カットオフが100,000のタンジェンシャルフロリドモジュールを用いて限外濾過した。希釈されたポリマー溶液を25リットの脱イオン水で洗浄し、次いで2,500mlに濃縮して、ギ酸ナトリウムまなないポリ(ビニルアミン)の4wt%溶液を得た。

### 【0033】

実施例1を繰り返したが、ホウ水素化ナトリウムを使用する捕捉剤工程した。加水分解の途中で、ポリ(N-ビニルホルムアミド)の水溶液はゲル化した。ゲル化は、捕捉剤処理工程で除かれなかったN-ビニルホルムアミドに存在する不純物に起因した。

### 【0034】

下記の実施例は、ポリ(ビニルアミン)の合成における反応時間を減少ホウ水素化ナトリウムのような捕捉剤の能力を例示する。

### 【0035】

#### 実施例2

5リットルのフラスコに400gのN-ビニルホルムアミドモノマーおよび0.5%の脱イオン水を加えて、得られたモノマー溶液をマッギン

【0036】

実施例3

新しく蒸留したN-ビニルホルムアミド(250g、3.5mol)および8gの15%V-50開始剤を400gの脱イオン水に溶解した。次いで、この反応溶液にアルゴンを15分間吹き込んだ。次に、この反応溶液を皿に注ぎ、 $15\text{ mW/cm}^2$ のUV光線で25分間硬化させた。重合は発熱あり、最終的には約100℃に達した。得られた濃縮されたポリ(N-ビニルホルムアミド)溶液は非常に粘稠であった。

濃縮されたポリ(N-ビニルホルムアミド)溶液(312g)を、次のリットルの脱イオン水で希釈し、そして希釈されたポリマー溶液を70℃にした。6gのホウ水素化ナトリウム溶液(41%の水酸化ナトリウム水溶液で15重量%)を、加熱したポリマー溶液に5分かけて滴下して加え、143gの50%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。得られた溶液を70℃で攪拌しながら、ポリ(N-ビニルホルムアミド)を加えて、次の

られるプロセスにおいて使用することができる。

#### 【0039】

ポリ(ビニルアミン)を製造する本発明の改善された方法はまた、架橋(ビニルアミン)の製造において使用することができる。上記のように、は、ポリマーが水に不溶性であるように十分な程度に架橋される。架橋は(ビニルアミン)ポリマーを実質的に水に不溶性にするのに役立ち、そして、的には、ポリマーの吸収能を決定するのに役立つ。吸収適用において使用場合、ポリ(ビニルアミン)は低度に架橋される：すなわち、架橋密度は0未満であり、好ましくは約10%未満であり、そして最も好ましくは約1%~約7%である。

#### 【0040】

架橋剤が使用される場合、架橋剤は、最も好ましくは、モノマーの総重づいて、約7wt%未満の量で、典型的には約0.1wt%~約5wt%含まれる。ポリ(ビニルアミン)は、2つの異なる経路によって架橋することができる。1つの経路では、N-ビニルアミドと共重合し、従ってポリマー一部を形成するオレフィン性不飽和型の架橋性モノマーが利用される。次架橋ポリ(N-ビニルアミド)は、架橋ポリビニルアミンを得るために加される。

#### 【0041】

架橋性ポリビニルモノマーの例には、下記の式(I)によって表されるクリル酸(またはポリメタクリル酸)エステル；および下記の式(II)で表されるビスアクリルアミド類が含まれるが、これらに限定されない：

#### 【0042】

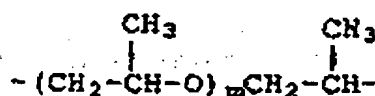
式(I)

## 【0043】

(上式において、Xは、エチレン、プロピレン、トリメチレン、ヘキサメ、2-ヒドロキシプロピレン、 $-(CH_2CH_2O)_nCH_2CH_2-$ 、

## 【0044】

【化5】

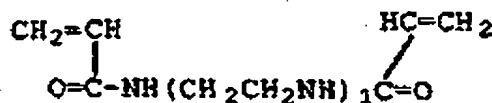


## 【0045】

(ただし、nおよびmはそれぞれ5～40の整数である)であり、そして  
または2である)：

## 【0046】

【化6】



## 【0047】

(上式において、1は2または3である)。

## 【0048】

式(1)の化合物は、ポリマー類(アクリル、メタクリル、プロピレン、



## 【0049】

具体的な架橋性モノマーには、下記の物質が含まれるが、これらに限定  
 い：1，4-ブタンジオールジアクリラート、1，4-ブタンジオールジ  
 リラート、1，3-ブチレングリコールジアクリラート、1，3-ブチレ  
 コールジメタクリラート、ジエチレングリコールジアクリラート、ジエチ  
 リコールジメタクリラート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリラー  
 トキシ化ビスフェノールAジメタクリラート、エチレングリコールジメ  
 ラート、1，6-ヘキサジオールジアクリラート、1，6-ヘキサジ  
 ジメタクリラート、ネオペンチルグリコールジメタクリラート、ポリエチ  
 リコールジアクリラート、ポリエチレングリコールジメタクリラート、ト  
 レングリコールジアクリラート、トリエチレングリコールジメタクリラ  
 リプロピレングリコールジアクリラート、テトラエチレングリコールジア  
 ート、テトラエチレングリコールジメタクリラート、ジペンタエリトリト  
 ペンタアクリラート、ペンタエリトリトール=テトラアクリラート、ペン  
 トリトール=トリアクリラート、トリメチロールプロパン=トリアクリラ  
 トリメチロールプロパン=トリメタクリラート、トリス（2-ヒドロキシ  
 ）イソシアヌラート=トリアクリラート、トリス（2-ヒドロキシエチル  
 シアヌラート=トリメタクリラート、ポリカルボン酸のジビニルエステル  
 カルボン酸のジアリルエステル、テレフタル酸トリアリル、マレイン酸ジ  
 、フマル酸ジアリル、ヘキサメチレンビスマレイミド、トリメリット酸トリ  
 、アジピン酸ジビニル、コハク酸ジアリル、エチレングリコールのジビニ  
 テル、シクロペンタジエンジアクリラート、テトラアリルアンモニウムハ  
 化物、またはこれらの混合物。ジビニルベンゼンおよびジビニルエーテル  
 化合物を含む。ポリ（1,3-ブチレンマニール）を添加する。ポリ（1,3-ブチレンマニール）を添加する。

する。

### 【0051】

#### 実施例4

N-ビニルホルムアミド (250 g)、脱イオン水 (250 g)、メチスアクリルアミド (1.09 g) および V-50 開始剤 (0.42 g) をるモノマー混合物を浅い皿に入れ、次いで、実施例3に示されているよう線ランプのもとで重合させて、混合物をゴム状ゲルに重合させた。次いでされたポリ (N-ビニルホルムアミド) を、実施例1に記載されているよう水素化ナトリウム/水酸化ナトリウムの溶液で処理して、低架橋度のポニルアミン) を得た。架橋したポリ (ビニルアミン) 中に存在するギ酸ナムは、樹脂をアセトン/水の混合物で洗浄することによって、あるいは当知られている他の適切な方法によって除くことができる。

### 【0052】

ポリ (ビニルアミン) はまた、未架橋のポリ (ビニルアミン) を水性媒湯または溶解し、次いで、ポリマーのアミノ基との反応によってポリ (ビミン) を架橋し得る二官能基化合物または多官能基化合物を加えることに溶液中で架橋することができる。そのような架橋剤には、例えば、多官能デヒド (例えば、グルタルアルデヒド)、多官能基アクリラート (例えばンジオールジアクリラート、TMPTA)、ハロヒドリン (例えば、エビヒドリン)、ジハロゲン化物 (例えば、ジブロロモプロパン)、ジスルホステル (例えば、 $WS-(O_2)O-(CH_2)_n-OS(O)_2W$ : た  $n$  は 1 ~ 10 であり、 $W$  はメチルまたはトシルである)、多官能基エポキ

例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル)、多官能基エステル (

は、N, N' - ジヒドロキシメチル - 4, 5 - ジヒドロキシエチレンウレ  
および多官能基イソシアナート（例えば、トルエンジイソシアナート）が  
る。架橋剤はまた、P i n s c h m i d t, J r. 他の米国特許第 5, 0  
7 8 7 号（これは参考として本明細書中に援用される）および欧州特許第  
9 2 3 号に開示されている。

[ 0 0 5 3 ]

一般に、架橋剤は水溶性であることが望ましく、そして好ましくは約20〜30℃の温度において制御された様式で架橋反応が起こるようにポリ（アミン）との十分な反応性を有することが望ましい。好ましい架橋剤は性的ジグリシジルエーテルであるエチレングリコールジグリシジルエーテル（GDGE）である。

[ 0 0 5 4 ]

下記の実施例は、ポリマーのアミノ基と反応する多官能基架橋剤を使用  
ギ酸ナトリウムを含まない本発明のポリ（ビニルアミン）を低度に架橋す  
るを例示する。

【0055】

### 实施例 5

3重量%のポリ(ビニルアミン)水溶液の2リットルに0.18gのエグリコールジグリシジルエーテル(EGDGE)を加えた。得られた混合液を攪拌して、EGDGEを溶解した。次いで、混合物を約60℃に加熱し、1時間ゲル化させた。ゲルを約80℃に加熱して、約90%の水が除かれた。次いで、得られたゲルを押し出し成型し、そして一定の重量になるまで0℃で乾燥した。次いで、乾燥した低架橋度のポリ(ビニルアミン)を凍

[illegible]

**[ 0 0 5 6 ]**

【0057】

【 0 0 5 8 】

好ましい実施形態において、低架橋度のポリ（ビニルアミン）は、ポリ（ビニルアミン）の表面がさらに加橋される加橋工程に付される。ポリ（ビ

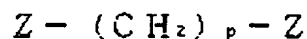
[ 0 0 6 0 ]

[ 0 0 6 1 ]

[ 0 0 6 2 ]

1 组：一方能甘愿为主人作此甘愿之命令也 恒主 1 / 14 主面加

(a) ジハロゲン化物またはジスルホン酸エステル、例えば、下記の式を化合物：



(上式において、pは2～12の数であり、Zは独立して、ハロゲン（好は、ブromo）、トシラート、メシラート、あるいは他のスルホン酸アルキテルまたはスルホン酸アリールエステルである）；

(b) 多官能基アジリジン類；

(c) 多官能基アルデヒド（例えば、グルタルアルデヒド、トリオキサンホルムアルデヒド、テルフタルデヒド、マロンアルデヒド、およびグリオル）ならびにそのアセタールおよび重亜硫酸塩；

(d) エピクロロヒドリンのようなハロヒドリン；

(e) 多官能基エポキシ化合物、例えば、エチレングリコールジグリシジテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、およびビスフェノールFジグリシジルエーテル；

(f) 多官能基カルボン酸ならびにそのようなカルボン酸から誘導されるエステル、エチルエステル、酸塩化物および無水物、例えば、2個～12素原子を含有するジカルボン酸およびポリカルボン酸、ならびにそれらからされるメチルエステル、エチルエステル、酸塩化物および酸無水物、具体、シュウ酸、アジピン酸、コハク酸、ドデカン酸、マロン酸およびグルタならびにそれらから誘導されるエステル、無水物および酸塩化物；

(g) デュポン社 (E. I. DuPont de Nemours, W i n g t o n, DE) から得られるTYZOR AAのような有機チタン酸

(h) サイテック社 (C y t e c I n d u s t r i e s, W a y n e, から得られるVMPET樹脂のトランスフェロン樹脂、

## 【0064】

好ましい表面架橋剤は、エチレングリコールジグリシジルエーテル (E) である。これは、約25℃～約150℃の温度でポリ(ビニルアミン) 橋する水溶性のジグリシジルエーテルである。

## 【0065】

下記の実施例6は、低架橋度のポリ(ビニルアミン) の表面処理および例示する。

## 【0066】

## 実施例6

ジビニルベンゼン架橋剤(1.085g、スチレン/エチルスチレンに55重量%活性)、V-50開始剤水溶液(2.541g、15%)およびビニルホルムアミド(245g、3.45mol)を350gの脱イオン合した。得られた溶液にアルゴンを15分間吹き込み、次いで、UV光線( $mW/cm^2$ )のもとで1時間重合させた。得られたゲルを押し出し成型100℃で乾燥し、そして粉碎して、低架橋度のポリ(ビニルアミン)の粒た。

## 【0067】

ポリ(N-ビニルホルムアミド)粒子の一部(82g)を、168gのヘキサン、112gの1-ブタノールおよび46gの粉末化した水酸化ナムを含有する溶液に粒子を分散させることによって加水分解した。次いで、れた懸濁物を約70℃で約6時間加熱した。次に、150gの脱イオン水物に加え、有機溶媒をデカンテーションにより除いた。次いで、アセトン(0g)を加えて、ゲルを碎き、そして副生成物のギ酸ナトリウムを除いた。その後、ゲルを乾燥し、次いで、

いて調べた。

【0069】

【表1】

表1			
	AUNL <sup>1)</sup> およびAUL <sup>2)</sup> (0.1M HCl)		
表面架橋レベル (ppm) <sup>3)</sup>	無負荷	0.28psi	0.7psi
0	5.1	23	9.9
100	4.7	27	19
500	4.7	27	19
1000	4.6	28	20
2000	4.1	26	20

<sup>3)</sup> ppm—100万部の表面架橋剤に対する割合

【0070】

吸収の結果は、表面架橋することにより、負荷時（特に、0.7psiの）におけるポリ（ビニルアミン）の吸収がかなり改善されることを示して

【0071】

（b）ポリ（ビニルアミン）型SAP

ポリ（ビニルアミン）は、ポリマー上にイオン性電荷が存在しないため、典型的には、その中性形態ではSAPとして機能しない。従って、水の吸収保持に必要な駆動力が不足している。しかし、塩に変換された場合、あるいはアクリル酸のような酸性の吸水性樹脂と一緒に使用された場合、ポリ（アミン）はSAPの働きを発揮する。上記の改善を求め、本発明は生



従って、商業的な適用において最も広く使用されているSAPである。ポクリル酸)ナトリウムは、吸収剤適用におけるその優れた性能をもたらす質特性を有している。このような特性には、大きな電荷密度、およびポリ格に比較的近い電荷が含まれる。

#### 【0073】

ポリ(ビニルアミン)は中性のポリマーであり、従って、SAPを得る必要な多電解質特性を有していない。しかし、ポリ(ビニルアミン)の塩APを得るために十分な多電解質特性を有している。SAPを得るためにれるポリ(ビニルアミン)は、低架橋度のポリ(ビニルアミン)であり、くは上記のように表面架橋される。

#### 【0074】

必要に応じて表面架橋されたそのよう低架橋度のなポリ(ビニルアミン)マーは、この分野で知られている方法によって塩に変換される。例えば、ビニルアミンHCl)は、Pinschmidt, Jr. 他の米国特許第85,787号およびGless, Jr. 他の米国特許第4,018,8に示されているように、塩酸をポリ(ビニルアミン)に加えることによつされ、あるいはポリ(N-ビニルアミド)を塩酸で加水分解することによ製される。

#### 【0075】

しかし、SAPとして有用なポリ(ビニルアミン)の塩は、塩酸塩に限ない。ポリ(ビニルアミン)は、SAPとして有用なポリ(ビニルアミン)を得るために様々な酸と反応させることができるが、好ましい酸は鉍酸で本発明の十分な利点を達成するためには、ポリ(ビニルアミン)の塩は塩

吸収して保持するその能力について調べた。

### 【0077】

具体的には、実施例5で調製されたポリ（ビニルアミン）のサンプルをの量の1N塩酸（HCl）を使用して塩酸塩に変換した。次いで、ポリ（アミン）塩の得られたゲルを乾燥し、0.9重量%のNaCl水溶液を吸能力について評価した。結果を表2にまとめる。

### 【0078】

【表2】

表2			
HCLのモル% <sup>1)</sup>	AUL <sup>1)</sup>	AUL <sup>2)</sup> (0.28p.s.i)	AUL <sup>2)</sup> (0.7p.s.i)
0	18.7	13.7	12.6
30	31.6	21.5	15.9
50	39.8	25.6	20.1
70	43.0	23.4	13.5
100	28.5	9.1	9.5

<sup>1)</sup>ポリ（ビニルアミン）を調製するために使用されたN-ビニルホルムアミドモノマーのモル数に基づいて、ポリ（ビニルアミン）に加えられたHCLのモル%

### 【0079】

表2にまとめられた吸収性の結果は、吸収性は、負荷時および無負荷時において、ポリ（ビニルアミン）が塩酸塩に変換されたときに、特に、塩酸塩が約30モル%～約70モル%の範囲において劇的に増大していることである。本発明のポリ（ビニルアミン）は、約1のモ

## 【0080】

別の試験において、実施例6で調製された低架橋度のポリ（ビニルアミン）、イソプロピルアルコールにおける様々なレベルのエチレングリコールジジルエーテル（EGDGE）で表面処理され、その後、80℃の乾燥および行われた。次いで、低架橋度のポリ（ビニルアミン）の表面架橋した題1NHC1で部分的に（すなわち、50モル％）中和した。次いで、表面たポリ（ビニルアミン）塩を、0.9%NaCl水溶液を吸収して保持すについて調べた。結果を表3にまとめる。この結果より、中和され、そして架橋したポリ（ビニルアミン）はAULが改善されていることを示しているが認められる。

## 【0081】

【表3】

表3			
EGDGEの 表面架橋レベル (ppm) <sup>1)</sup>	AUL <sup>2)</sup>	AUL <sup>2)</sup> (0.28psi)	AUL <sup>2)</sup> (0.7psi)
0	35.8	18.6	9.3
100	35.3	18.9	11.3
500	31.5	16.3	11.2
1000	31.3	17.8	11.5
2000	28.8	18.0	11.9

きな駆動力、すなわち、静電的反発が失われている。対照的に、部分的に  
れたポリアクリル酸は十分な電荷密度を有し、そしてそれ自身SAPとし  
使用されている。同様に、上記に開示されているように、ポリ（ビニルア  
塩は、大きな電荷密度を有し、優れたSAPである。

#### 【0083】

しかし、ポリ（ビニルアミン）は、その遊離の塩基型において、実施例  
び実施例6に例示されているように、酸性の水性媒体（すなわち、pHが  
の媒体）に対する吸収剤として作用することができる：実施例5および実  
において、1gのポリ（ビニルアミン）は、それぞれ、59.3gおよび  
の0.1M塩酸を無負荷のもとで吸収した。酸性媒体はポリ（ビニルアミ  
アミノ基をプロトン化し、それによって、SAPとして機能するのに十分  
密度が、プロトン化されたポリ（ビニルアミン）にもたらされる。従って  
（ビニルアミン）は、それ自身で、酸性の水性媒体を吸収するために、例  
酸性の流出液を吸収するために使用することができる。

#### 【0084】

ポリ（ビニルアミン）ポリマーは、その遊離の塩基型において、酸性の  
樹脂をさらに含有する高吸収性物質における有用成分であることもまた見  
た。例えば、本発明の高吸収性物質は、ポリ（ビニルアミン）ポリマーと  
アクリル酸のような酸性吸水性樹脂との混合物である。本発明の高吸収性  
、電解質を含有する水性媒体を吸収して保持することに関して特に有用で

#### 【0085】

現在、2つの吸収性成分を含有する高吸収性物質（すなわち、2成分系  
P物質）が、改善された種類のSAPとして検討されている。典型的には  
の成分は吸収性樹脂であり、2成分の成分は、吸収性成分と電解質と

[0087]

[ 0 0 8 8 ]

【 0 0 8 9 】

酸性樹脂の例には、下記のものが含まれるが、それらに限定されない：  
クリル酸、加水分解されたデンブーン-アクリロニトリルグラフトコポリマ  
ン、ポニー-マクリル酸グリフトフゼリフー、ヒノルとホルムアルデヒドによるマ

る。

#### 【0090】

ポリ（ビニルアミン）はその非荷電形態（すなわち、遊離の塩基型）で、酸性樹脂はその遊離の酸型で存在する。例えば、低い割合（すなわち、以下）のアミン官能基および酸官能基が、処理のために、それらの荷電形り得ることが考えられる。低い割合の荷電官能基は高吸収性物質の性能に及ぼさないが、荷電官能基の量は最小限にしなければならない。

#### 【0091】

ポリ（ビニルアミン）および酸性樹脂は、約5：95～約95：5の重混合され、好ましくは約10：90～約90：10の重量比で混合される。明の十分な利点を達成するために、これらの樹脂は、約30：70～約70：30の重量比で混合される。本発明の2成分系SAP物質は、均一な粒子状のためにポリ（ビニルアミン）および酸性樹脂の粒子を単に混合することによって調製される。

#### 【0092】

本発明の2成分系SAP物質を例示するために、下記の例示物を調製し、試験を行った。

#### 【0093】

##### 実施例7

実施例5で調製された粉末化ポリ（ビニルアミン）（粒子サイズ：210～710 $\mu$ m）を、低架橋度のポリアクリル酸（粒子サイズ：210 $\mu$ m、中和度：0%）と、63%のポリアクリル酸に対して37%のポリ（ビニルアミン）の重量比で混合した。得られた2成分系SAPの吸収特性を、 $\text{NaCl}$ 溶液に浸す吸収特性について調べた。注

表 4						
	AUL (0.28psi, 1時間)	AUL (0.7psi, 1時間)	AUNL (1時間)	AUL (0.28psi, 3時間)	AUL (0.7psi, 3時間)	AUNL (3時間)
ポリ(ビニルアミン) ／ポリアク リル酸の混 合物	21.2	18.6	28.3	23.8	20.5	36.3
ポリ(ビニルアミン)	14.2	14.4	21.4	15	14.3	23.4

## 【0095】

表4は、ポリ(ビニルアミン)／ポリアクリル酸の混合物が、ポリ(ビニル)単独と比較して、実質的に改善された吸収特性を有していることを示る。

## 【0096】

2成分系SAP物質は、液体(特に、電解質を含有する液体)を吸収することを目的とする物品において特に有用である。そのような物品にはば、おむつおよび生理用品が含まれる。

## 【0097】

本発明の2成分系SAP物質の改善された吸収特性を明らかにするため記の表5に記載される混合物を調製して、0.7psiの負荷のもとで合吸収する能力について調べた。この場合に、そして本明細書を通して使用するように、ポリ(AA)(DN=70)は、約70%～約80%が中和塩のポリ(AA)をニす。ポリ(AA)(DN=0)は、主

表 5			
例	混合比 <sup>4)</sup>	AUL 0.7 psi (1時間)	AUL 0.7 psi (3時間)
1 <sup>1)</sup>	75/25	27.1	28.9
1	50/50	30.9	33
1	25/75	35.9	40.2
2 <sup>2)</sup>	75/25	26.6	27.3
2	50/50	28.7	30.3
2	25/75	26.3	27.3
3 <sup>3)</sup>	75/25	25.3	26
3	50/50	21.3	22.8
3	25/75	15.7	16.4
4 <sup>4)</sup>	55/45	37	45.2

<sup>1)</sup> (a) 部分的に中和されたポリ(AA) (DN=70) と、(b) 55重量%のポリ(ビニルアミン) および45重量%のポリ(AA) (DN=0) を含有する混合物との混合物；

<sup>2)</sup> (a) 部分的に中和されたポリ(AA) (DN=70) と (b) ポリ(ビニルアミン) との混合物；

<sup>3)</sup> 部分的に中和されたポリ(AA) (DN=70) と (b) ポリ(AA) (DN=0) との混合物；

<sup>4)</sup> (a) ポリ(ビニルアミン) と (b) ポリ(AA) (DN=0) との混合物；および

<sup>5)</sup> 各混合物における (a) 対 (b) の重量比。

【0099】

表5に示す結果は、単独で使用された場合（すなわち、例4）、あるいは

(AA) (DN=70) のような塩基性カチオン樹脂と組み合わせて使用



系SAP物質を含有する実験室的なおむつコア材を調製して、従来のSAP物質を含有する実験室的なおむつコア材と比較した。具体的には、下記のコア材をた：

コア材A1-50%のポリ(AA)(DN=70)および30%の綿毛

コア材A2-70%のポリ(AA)(DN=70)および50%の綿毛

コア材B-27.5%のポリ(ビニルアミン)、22.5%のポリ(AA)(DN=0)および50%の綿毛パルプ(重量比)、

コア材C-コア材Bと同一(ただし、ポリ(ビニルアミン)は500pEGDGEで表面架橋された)、

コア材D-38.5%のポリ(ビニルアミン)、31.5%のポリ(AA)(DN=0)および30%の綿毛パルプ(重量比)、

コア材E-コア材Dと同一(ただし、ポリ(ビニルアミン)は500pEGDGEで表面架橋された)。

#### 【0101】

典型的には、市販のおむつは、液体の迅速な吸収を達成するために45~60重量%のパルプを含有する。おむつのコア材A~コア材Eを、本発成分系SAP物質を含有するコア材を有するおむつによってもたらされるれた透過性および吸収速度、ならびに液体の改善された吸収および保持をにするために互いに比較した。

#### 【0102】

現行のおむつは、一般には、着用者の皮膚と接触する不織材から作製されたトップシート、トップシートの下部(すなわち、着用者の皮膚とは反対側)層、吸収層の下部に位置するコア材、およびコア材の下部のバックシートを有する。この構造は、この発明の図面では十分に知られていない。

12 cm × 2.1 cmのおむつコア材を作製した。このコア材成形ユニットが変更できる実験室モーターに取り付けられたローラーブラシ、ブラシに近いところに位置するファイバー分配スクリーン、調節可能なダンパー付けられた成形用スクリーン、および8インチ水柱～15インチ水柱の間で連続的な負圧を提供し得る真空系を含む。

### 【0105】

コア材成形ユニットは、真空によって、ファイバーおよび顆粒状物が、能な導入スライドから、回転ブラシおよび分配スクリーンを通して、直接成形用スクリーン上に引かれるように含まれる。真空排気は成形スライドの通って再循環され、それによって操作中の温度および湿度が制御される

### 【0106】

コア材が成形されるとき、所望量の脱繊維化綿毛バルブが、上部チャンにおいてブラシローラー上に少量ずつ一様にばらまかれる。下部チャンパーで、矩形織物またはトップシート(21 cm × 12 cm)が成形用スクリーンに置かれる。大部分のコア材の場合、滑動する上部チャンパーの蓋は、約インチの隙間を残して部分的に閉じられる。均一的なバルブ/SAPのコ場合、SAPは、ブラシが回転し始めた直後に、その隙間から上部チャンにばらまかれる。均一な分布を得るために、少量のSAPが、モーターの綿毛に加えられる。残りのSAPを導入するために使用される時間の長用いられる綿毛バルブの量によって変化する。ファイバーおよび吸収性物質が堆積した後、モーターを止め、実験室的なコア材を含有するダンパットを下部チャンパーから取り出す。次いで、未圧縮のコア材を、ポリマールムから作製されたバックシートの上に置き、圧縮ユニットに入れる。こ

別添図1は、成形ユニットの断面図を示す。図1は、上部チャンパーの内部に、ローラーブラシ、ファイバー分配スクリーン、成形用スクリーン、および真空系を含む。

コア材 A ~ H 2、および他の実験室のコア材、および市販のおむつを、  
 p s i の負荷のもとでの逆もれ、液体吸収時間、および液体吸収速度につ  
 べた。下記に、おむつのような衛生用品の負荷時における吸収および逆も  
 定するための手順を記載する。これらの試験は、0.7 p s i の負荷のも  
 3 回 ~ 5 回のそれぞれの液体吸収に関する衛生用品による 0.9 重量% の  
 塩水の吸収速度および液体保持を示す。

#### 【0108】

##### 装置:

100 m l の分液ロート (7 m l / 秒の流速で送達されるように調節する  
 は同等物);

3.642 k g の円筒型おもり (0.7 p s i)、直径 10 c m、おもり  
 を通る内径が 2.38 c m のパースペックス (p e r s p e x) 製投入口  
 を伴う;

VWR S c i e n t i f i c 社の 9 c m る紙または同等物;

デジタル式時計;

電子天秤 (0.01 g の精度);

ストップウォッチ。

#### 【0109】

##### 手順:

##### 1. 調製

- (a) 試験すべき衛生用品 (例えば、おむつ) の重量 (g) を記録する;
- (b) 衛生用品を、例えば、何らかの弾性材を除くこと、および/または  
 品の両端を実験台上面にテープで固定することによって実験台上面に広げ

(c) 100 m l の分液ロート (7 m l / 秒の流速で送達されるように調節する) は同等物;

における0.9重量%の塩化ナトリウム)を計って分液ロートに入れる。

a C l 溶液を、7 m l / 秒の流速で、おもりのパースペックス製チューブして、タイマーを直ちに始動させる。すべてのN a C l 溶液がパースペックスチューブの底部に位置する衛生用品の表面から完全に消失したときにタイ止める。この時間を最初の吸収時間(秒)として記録する。

(b) 10分経過した後、おもりを除いて、逆もれ試験の手順を行う：

(i) 10枚のろ紙を積み重ねて重量測定し、この値を記録する(乾燥重

(i i) このろ紙を衛生用品の吸収点の上に置く。タイマーを2分に設定2.5 k g のおもりをろ紙の上に加えて、直ちにタイマーを始動させる。

(i i i) 2分経過した後、おもりを除いて、ろ紙の重量を再度測定する量)。ろ紙の乾燥重量を湿重量から引き、この値を逆もれ値とする。この回の逆もれ値(g)として記録する。

#### 【0111】

#### 3. 2回目の吸収および逆もれ試験

(a) 3.64 k g のおもりを、衛生用品の前と同じ位置に置く。50 m a C l 溶液を使用して(吸収時間を2回目の吸収時間として記録する)工を、そして20枚のろ紙を使用して(逆もれ値を2回目の逆もれとして記)工程2 b の(i) ~ (i i i) を繰り返す。

#### 【0112】

#### 4. 3回目およびさらなる吸収および逆もれ試験

(a) 負荷を、おもりの前と同じ位置に置く。50 m l のN a C l 溶液をて(吸収時間を3回目の吸収時間として記録する)工程2 a を、そして3ろ紙を使用して(逆もれ値を3回目またはその後の逆もれとして記録する)工程2 b の(i) ~ (i i i) を繰り返す。

負荷のもとでの0.9%生理食塩水の吸収回数に対する吸収時間のプロット。図1において、コア材Bおよびコア材Cは本発明のコア材である。コア材A1は比較用コア材である。

#### 【0115】

コア材Bおよびコア材Cは、0.7 psiの負荷のもとで0.9%生理食塩水を吸収する優れた能力を示した。コア材A1は、特に再吸収のときに生理食塩水を比較的ゆっくり吸収した。コア材A1は、50%のSAPを含有する標準コア材を表し、コア材Bまたはコア材Cよりも大きな吸収時間を有する。コア材A1の吸収時間は、吸収が非常に遅かったので、4回目以降の吸収は測定できなかった。

#### 【0116】

図2は、コア材A2、DおよびEの吸収時間を示す。図2は、コア材Dおよびコア材E（すなわち、本発明のコア材）は、0.7 psiの負荷のもとで0.9%生理食塩水の吸収時間に関して、比較用の実験室のコア材（コア材A）よりも著しく性能が優れていることを示している。

#### 【0117】

図3および図4は、本発明のコア材（すなわち、コア材B～E）が、ポリアクリル酸（DN=70）を含有する比較用の実験室のコア材よりも大きな吸収を有することを示している。

#### 【0118】

全体的に、図1～図4に示されている結果は、本発明のおむつコア材が、生理食塩水の吸収に関して、変動しない、すなわち、本質的に一定した吸収時間、および著しく減少した吸収時間を維持していることを示しているが、先行技術のコア材は、生理食塩水の吸収に関して、変動する吸収時間を有していることを示している。

目の吸収速度よりも多くても20%遅い吸収速度を有し、好ましくは1回吸収速度と少なくとも等しい2回目の吸収速度を有し得る。このような改善特性の実用的な結果は、液量の多い状況および逆もれの状況での漏れを防改善された能力を有するコア材である。

#### 【0119】

これらの結果は、コア材において現在使用されている標準的なポリ(A DN=70)が本発明の2成分系SAP物質によって完全に置き換えられ、液体吸収における改善が速度論および保持の両方に関して認められる示している。

#### 【0120】

本発明のコア材によって明らかにされる改善された結果によって、コアさもまた減らすことができる。典型的には、コア材は、ゲル阻止のような回差しながら迅速な液体吸収を達成するために50%以上の綿毛またはバ含有する。2成分系SAP物質を含有する本発明のコア材は、ゲル阻止の問題を軽減するために液体を十分に早く吸収する。従って、コア材におけるまたはバルブの量を減らすことができる。低密度の綿毛の量を減らすことで、より薄いコア材が得られ、従って、より薄いおむつが得られる。

#### 【0121】

約25重量%もの少量の2成分系SAP物質を含有するコア材は、液体して保持する優れた能力を示す。好ましくは、本発明のコア材は、少なくとも0%の2成分系SAP物質、最も好ましくは少なくとも75%のSAP物有する。2成分系SAP物質は、コア材において単独で使用するこがでるいは綿毛、および/またはポリ(AA) (DN=70)のような標準的

ら逸脱することなく行うことができる。従って、添付した請求項によって  
ているそのような限定のみが賦されるだけである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、実験室的に調製された一連のおむつコア部に関して、0.7p  
負荷のもとでの吸収回数に対する吸収時間（秒）を示す図である。

【図2】

図2は、実験室的に調製された一連のおむつコア部に関して、0.7p  
負荷のもとでの吸収回数に対する吸収時間（秒）を示す図である。

【図3】

図3は、実験室的に調製された一連のおむつコア部に関して、0.7p  
負荷のもとでの吸収回数に対する吸収速度（ml/秒）を示す図である。

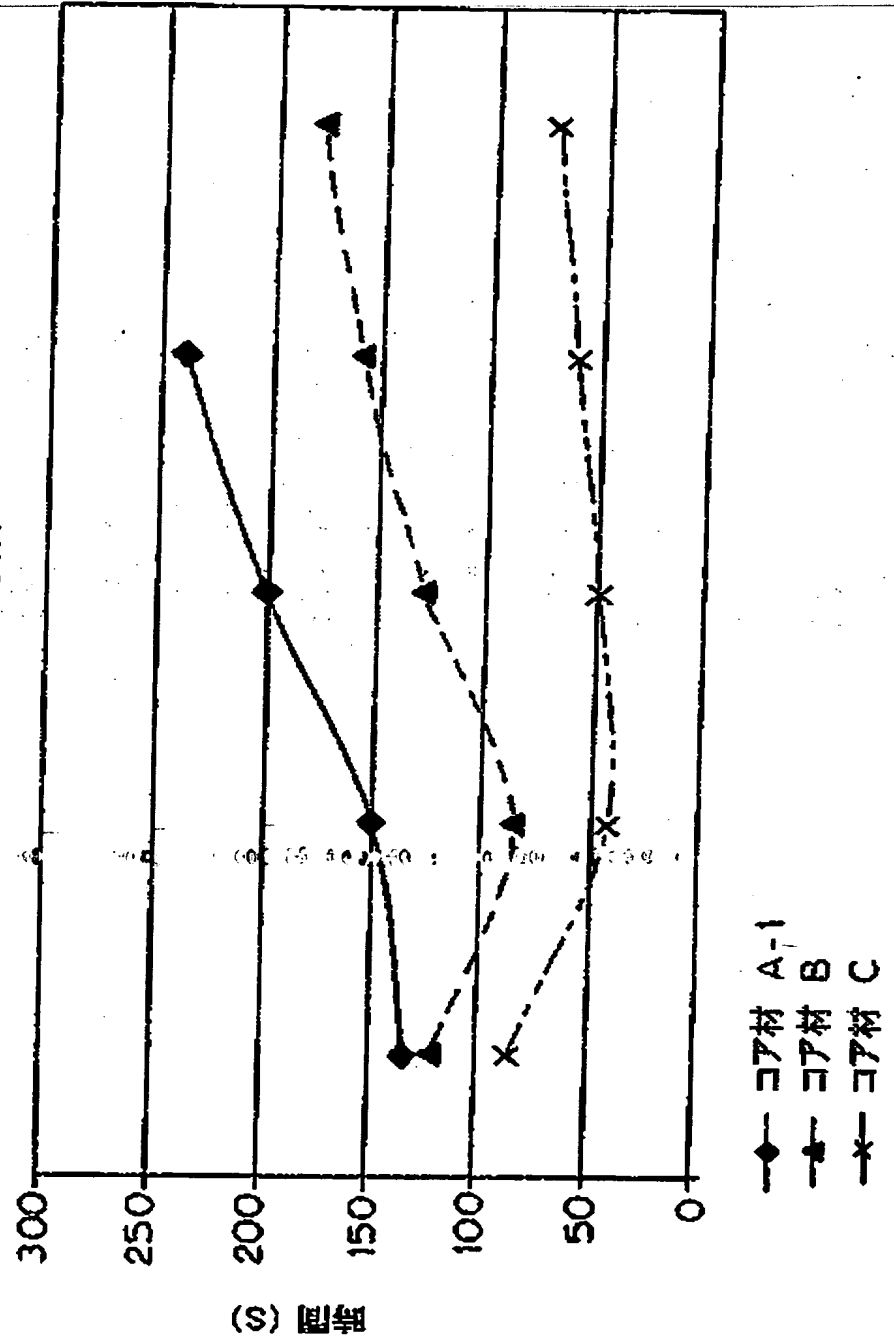
【図4】

図4は、実験室的に調製された一連のおむつコア部に関して、0.7p  
負荷のもとでの吸収回数に対する吸収時間（ml/秒）を示す図である。

【図1】

0.7psi (4826.33pa) の負荷の下での吸収時間

50%SAP負荷

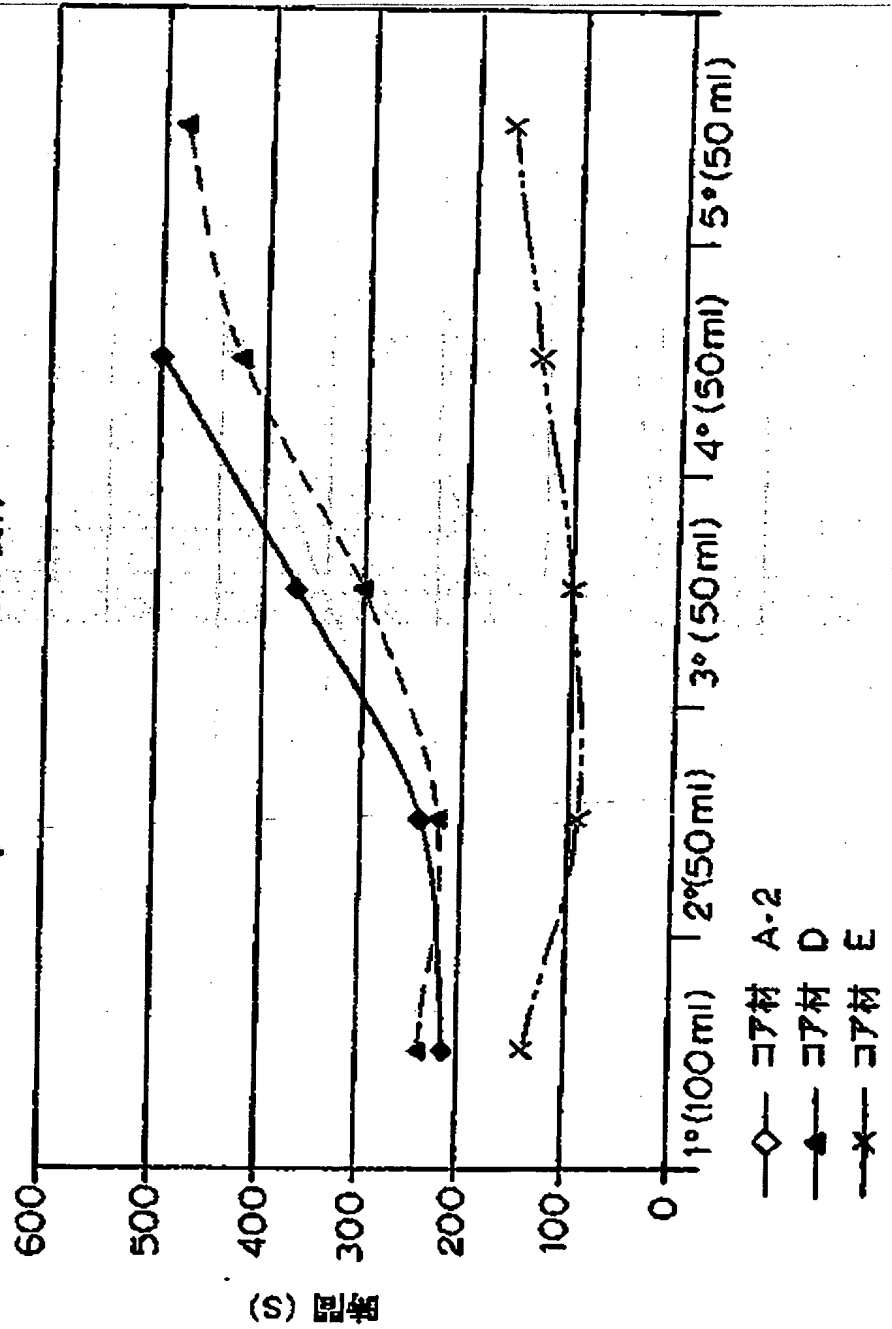




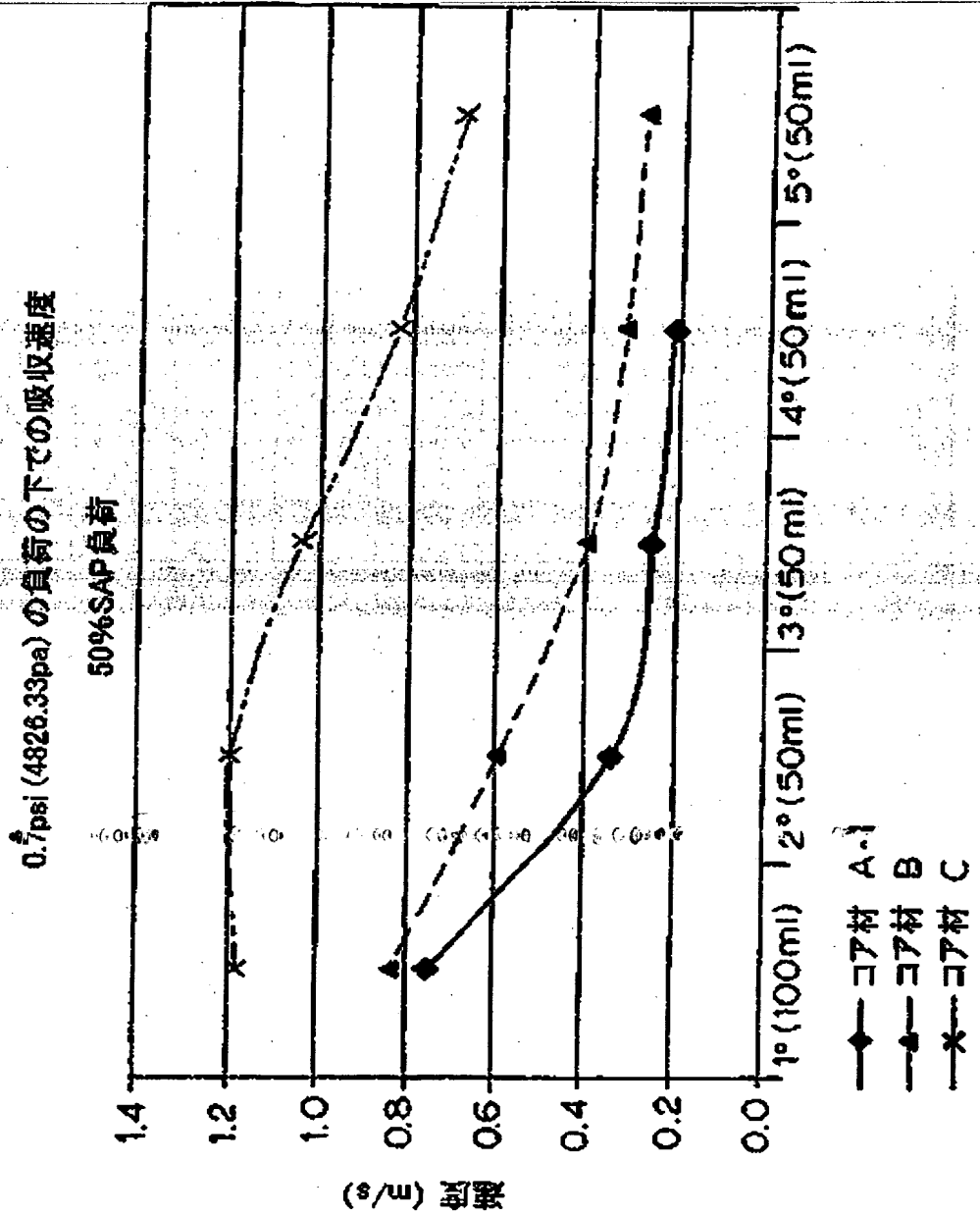
【図2】

0.7psi (4826.33pa) の負荷の下での吸収時間

70%SAP負荷



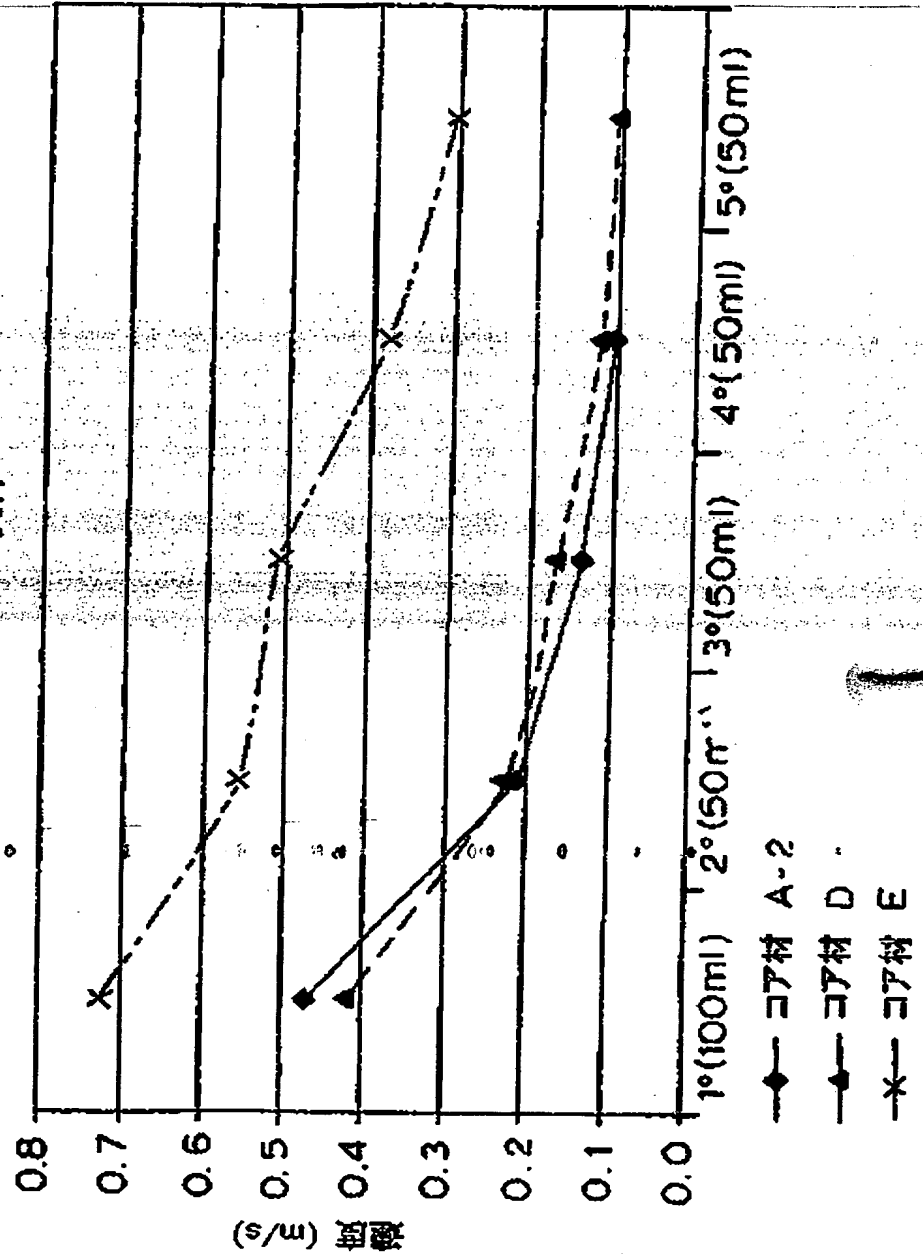
【図3】



【図4】

0.7psi (4826.33pa) の負荷の下での吸収速度

70%SAP負荷



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No.  
PCT/US 98/24007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F8/12 C08F8/00 A61L15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Classification system followed by classification symbols

IPC 6 C08F A61L

Documentation searched other than in paper form (e.g. microfilm, microfiche, etc.)

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim no.
X	DE 40 07 310 A (BASF AG) 12 September 1991 see page 3, line 51 - line 63 see page 4, line 16 - line 27 see page 5, line 62 - page 6, line 63 see page 7, line 1 - line 19; claims 1-4	1-10, 12-20
X	DE 42 32 241 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 1 April 1993 see page 3, line 17 - line 55 see page 3, line 63 - line 65; claims 1-21	1-10, 13, 15, 16, 18, 26, 27
A	DE 43 23 234 A (BASF AG) 19 January 1995 see page 3, line 54 - page 4, line 8 see page 4, line 49 - line 58 see page 5, line 15 - line 39; claims 1-5 ---	1, 11, 19
	---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## D. Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "2" prior document, not published on or after the international filing date
- "U" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reasons (see description)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" non-patent literature cited after the international filing date or priority date and not in conflict with its application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "K" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "B" documents members of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 1999

Date of making of the international search report

15/03/1999

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/24007

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim(s)
A	WO 95 26209 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 5 October 1995 cited in the application see page 21, line 19 - page 24, line 3; claims 1-15	21-25, 28-39, 48-62
A	WO 96 15180 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 23 May 1996 cited in the application see page 4, line 37 - page 6, line 1; claims 1-12	40-47
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 208 (C-361), 22 July 1986 & JP 61 051007 A (MITSUBISHI CHEM IND LTD), 13 March 1986 see abstract	1, 19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/24007

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4007310 A	12-09-1991	JP 5117313 A	14-05-1993
		US 5126395 A	30-06-1992
DE 4232241 A	01-04-1993	JP 5086127 A	06-04-1993
		US 5464908 A	07-11-1995
DE 4323234 A	19-01-1995	AT 149179 T	15-03-1997
		CA 2157175 A	26-01-1995
		DE 59401868 D	03-04-1997
		DK 708786 T	17-03-1997
		NO 9502615 A	26-01-1995
		EP 0708786 A	01-05-1996
		ES 2098969 T	01-05-1997
		JP 8512362 T	24-12-1996
		US 5662781 A	02-09-1997
WO 9526209 A	05-10-1995	US 5599335 A	04-02-1997
		AU 1934095 A	17-10-1995
		CA 2183965 A	05-10-1995
		EP 0752892 A	15-01-1997
		JP 9510889 T	04-11-1997
		US 5562646 A	08-10-1996
		US 5669894 A	23-09-1997
		ZA 9502518 A	08-02-1996
WO 9615180 A	23-05-1996	IT T0940889 A	10-05-1996
		AU 4235096 A	06-06-1996
		BR 9509651 A	16-09-1997
		CA 2204888 A	23-05-1996
		CN 1171802 A	28-01-1998
		CZ 9701405 A	15-10-1997
		EP 0791031 A	27-08-1997
		HU 77798 A	28-08-1998
		JP 1050964 T	22-09-1998
		US 5802605 A	08-09-1998

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D K, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, L U, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, U G, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ベイホファー, トーマス ダブリュ.  
アメリカ合衆国 60095 イリノイ アー  
リントン ハイッ サウス ベルモント  
412

(72)発明者 ロウボウ, レティシア アイ.  
アメリカ合衆国 60195 イリノイ ホフ  
マン エズタイウ ファイヤストーン レ  
ーン 3905

(72)発明者 ダーリントン, ジェラルド ダブリュ.  
ジュニア  
アメリカ合衆国 60152 イリノイ マレ  
ンゴ ベス コート 20513

(72)発明者 アンダーソン, マーク  
アメリカ合衆国 60187 イリノイ ホイ  
ートン ノース カールトン 500

Fターム(参考) 4C081 AA02 AA12 AC05 BA15 BB01  
CA032 CA052 CA061 CA082  
CA102 CB041 CC05 CE11  
DA12 DC12 EA02 EA05  
4J100 AB16Q AE64Q AG63Q AG67Q  
AG69Q AG71Q AJ66Q AJ67Q